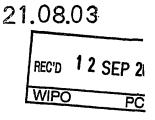


PCT/JP 03/10592

PATENT OFFICE JAPAN



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月25日

番 願 Application Number: 特願2003-082784

[ST. 10/C]:

[JP2.003-082784]

出 Applicant(s): トッパン・フォームズ株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

8月19日 2003年



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 【書類名】

特許願

【整理番号】

P030203

【提出日】

平成15年 3月25日

【あて先】

特許庁長官

【国際特許分類】

殿

7 26 HH 46.

G03G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 トッパン・フ

ォームズ株式会社内

【氏名】

江藤 桂

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 トッパン・フ

ォームズ株式会社内

【氏名】

日暮 久乃

【特許出願人】

【識別番号】

000110217

【氏名又は名称】

トッパン・フォームズ株式会社

【代理人】

【識別番号】

100123788

【弁理士】

【氏名又は名称】

宮崎 昭夫

【電話番号】

03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】

100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】

金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】

100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】

100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】

21,000円

・【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜被覆重合トナー、薄膜被覆重合トナーの製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合トナー1次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナー。

【請求項2】 重合トナー1次粒子の凝集体から主になるトナー2次粒子が 熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナー。

【請求項3】 前記表面薄膜は実質的に連続しており、前記表面薄膜形成前の前記トナーは常温で粉体である請求項1又は2記載のトナー。

【請求項4】 前記表面薄膜の平均膜厚は0.005~1 μ mである請求項 1乃至3何れか記載のトナー。

【請求項5】 前記熱硬化性樹脂は尿素系樹脂またはメラミン系樹脂である 請求項1乃至4何れか記載のトナー。

【請求項6】 結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を 重合してトナー1次粒子の分散物を調製する工程と、

該トナー1次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、

該トナー1次粒子を溶融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱 硬化性樹脂を含む薄膜を該トナー1次粒子の表面に被覆する工程と を具備するトナーの製造方法。

【請求項7】 結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を 重合してトナー1次粒子の分散物を調製する工程と、

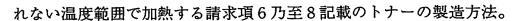
該トナー1次粒子を凝集しトナー2次粒子の分散物を調製する工程と、

該トナー2次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、

該トナー2次粒子を溶融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱 硬化性樹脂を含む薄膜を該トナー2次粒子の表面に被覆する工程と を具備するトナーの製造方法。

【請求項8】 前記トナー2次粒子の調製後に、前記トナー2次粒子を加熱する請求項7記載のトナーの製造方法。

【請求項9】 前記薄膜が表面に被覆されたトナーを、前記薄膜が熱破壊さ



【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性樹脂により薄膜被覆された重合トナー、特に加熱定着法に好適なトナーに関する。

[0002]

【従来の技術】

電子写真方式で使用されるトナーには、大別して、粉砕トナー及び重合トナーがある。粉砕トナーは、結着樹脂にトナーの各種構成要素を溶融混練し、粉砕し、分級し、微粒子とすることで製造される。また、重合トナーは、乳化重合、懸濁重合および分散重合などの方法でモノマーを重合し、トナーの各種構成要素を含有する微粒子状の結着樹脂を作製することで製造される。

[0003]

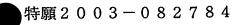
中でも、最近では、重合法により作製したトナーを使用することが多数提案されており、重合トナーは電子写真方式の現像剤として優れた性能を有しているため、本格的に実用化されつつある。また、重合法により作製したトナー1次粒子を更に凝集し会合体としてトナー2次粒子をとし、これを使用することが、例えば、特許文献1及び2などで提案されている。この様にして得られる重合凝集トナーも、電子写真方式の現像剤として優れた性能を有しており、実用化されつつある。

[0004]

これらのトナーを含む現像剤の定着方式としては、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加圧ロール等を用いる接触加圧方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などが提案されており、実用化されている。

[0005]

これらの定着方式の中でも、接触加熱方式、非接触加熱方式および接触加熱加 圧方式などの加熱定着方式においては、主にトナーの軟化温度により定着温度が



決定される。トナーの軟化温度が十分に低ければ定着温度を十分に下げることが でき、定着温度が十分に低ければ、定着に要する熱エネルギーを低減でき定着時 間を短縮できるため、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。こ の様な観点から、例えば、軟化温度が低い低融点トナー等が開発されている。

[0006]

【特許文献1】

特開平05-265252号公報

【特許文献2】

特開平06-329947号公報

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、軟化温度が低いトナーを使用すると、トナー同士が凝集し易い 傾向にあり、搬送性が低下し、ブロッキングが発生する傾向にある。

[0008]

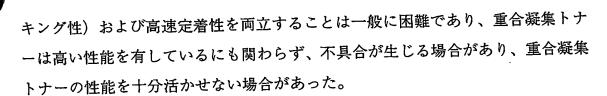
一方、軟化温度が高いトナーを使用した場合、ブロッキング性は低く搬送性は 良好であるが、例えば、加熱ロール定着法の場合、十分な定着を実現するには、 定着温度を十分に高くする必要がある。また、トナーが付着した支持体がニップ を通過する時間を十分に確保する必要があるため、定着に長時間を要する場合が ある。更に、フラッシュ定着法で高速定着を実現するためには、高強度のフラッ シュ光を照射する必要があり、エネルギーの消費が激しく、支持体が劣化する場 合もあり、高速化に技術的な限界があった。

[0009]

以上の様にトナーの低凝集性(抗ブロッキング性または低ブロッキング性)お よび高速定着性を両立することは一般に困難であり、この傾向は重合トナーの場 合についても同様である。このため、重合トナーは高い性能を有しているにも関 わらず、不具合が生じる場合があり、重合トナーの性能を十分活かせない場合が あった。

[0010]

また、重合凝集トナーの場合も、低凝集性(抗ブロッキング性または低ブロッ



[0011]

この様な状況に鑑み、本発明においては、重合トナーの低凝集性(抗ブロッキング性または低ブロッキング性)および低温定着を両立することを目的とする。

[0012]

特に、軟化温度の低い重合トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立を本発明の目的とする。

[0013]

この様に、軟化温度およびロッキング性が低い重合トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現する。

[0014]

また、重合凝集トナーの低凝集性(抗ブロッキング性または低ブロッキング性) および低温定着を両立することも本発明の目的とする。

[0015]

特に、軟化温度の低い重合凝集トナーの表面を被覆することにより、軟化温度 を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度 および低いロッキング性を両立を本発明の目的とする。

[0016]

この様に、軟化温度およびロッキング性が低い重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現する。

[0017]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明によれば、重合トナー1次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが提供される。



この様な表面が熱硬化性樹脂の被膜により被覆された重合トナーは、図1に示す様に、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を重合してトナー1次粒子11の分散物を調製する工程と、

該トナー1次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、

該トナー1次粒子を溶融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱 硬化性樹脂を含む薄膜31を該トナー1次粒子の表面に被覆する工程と を具備する方法により製造できる。

[0019]

また、重合トナー1次粒子の凝集体から主になるトナー2次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが提供される。

[0020]

この様な表面が熱硬化性樹脂の被膜により被覆された重合凝集トナーは、図2 に示す様に、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を重合し てトナー1次粒子10の分散物を調製する工程と、

該トナー1次粒子を凝集しトナー2次粒子20の分散物を調製する工程と、

該トナー2次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、

該トナー2次粒子を溶融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜30を該トナー2次粒子の表面に被覆する工程と を具備する方法により製造できる。

[0021]

ここで「溶融」とは、加熱によりトナーが完全に溶融したり液化する場合を言い、軟化および熱変形などは含まない。加熱によりトナーが部分的に溶融したとしても、それがトナーの軟化および変形などの程度であれば、トナーの表面に被膜を形成できるからである。

[0022]

また、「樹脂化」とは、重合度が十分に高く完全な樹脂化のみならず、重合度が中程度の部分的な樹脂化も含むものであり、トナー同士の融着が阻害される程度の重合度を有する重合体を形成することを意味する。



軟化温度の十分低い重合トナーおよび重合凝集トナーの表面を熱硬化性樹脂により被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立し得る表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを実現できる。

[0024]

具体的には、トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することによる定着温度の上昇幅を、好ましくは20 C以下、より好ましくは15 C以下、更に好ましくは10 C以下に抑えることができる。

[0025]

また、最終的に得られる表面薄膜被覆トナーの定着温度を、好ましくは145 \mathbb{C} 以下、より好ましくは $125\mathbb{C}$ 以下、更に好ましくは $100\mathbb{C}$ 以下とできる。

[0026]

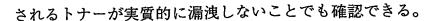
この様な、低い定着温度および低いロッキング性を両立し得る表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現でき、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

[0027]

より具体的には、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など 非接触加熱方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などの加熱定着方 式において、十分に低い定着温度での定着を実現でき、定着に要する熱エネルギ ーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を 実現できる。

[0028]

なお、十分な抗ブロキング性を実現するためには、トナーの表面が実質的に連続した薄膜により被覆されていることが好ましい。ここで、「実質的に連続して」とは、例えば粉体状の被覆材が融着して被覆されている様な状態ではないことを意味し、トナーの性能が低下する程の欠損は存在していないことを意味し、この様な表面被膜は電子顕微鏡などを用いて確認できる。また、簡易的には、内包



[0029]

実質的に連続した被膜は、固体表面上で原料を樹脂化することで形成できる。 このため、薄膜被覆前のトナーは常温において粉体であり、表面被膜を形成して いる際にも粉体であることが好ましい。

[0030]

具体的には、粉体状のトナーの分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合し、粉体トナーを溶融することなく熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して薄膜をトナーの表面に被覆する。

[0031]

トナーの表面には薄膜の熱硬化性樹脂壁があるため、例え、軟化温度の低いトナーの場合でも、表面に薄膜被覆を形成することによりトナー同士が凝集することを抑制できる。

[0032]

乳化重合、懸濁重合および分散重合などの方法で製造される重合トナーの場合、重合トナーを製造し引続き重合トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することにより、重合トナーを被覆工程に先立ち分離精製するなど必要がないため、良好な生産性および性能を実現できる。

[0033]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

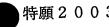
[0034]

(重合トナー)

重合トナー1次粒子は、乳化重合法、懸濁重合法および分散重合法などで調製できる。これらの重合方法は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体とラジカル重合開始剤とを用い、適当な媒体中で必要に応じて分散剤の存在下で進行させる。

[0035]

重合開始剤としては、乳化重合では水溶性開始剤を、懸濁重合および分散重合



では油溶性開始剤を使用する。水溶性開始剤としては、例えば、過硫酸塩(過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム等)、水溶性アゾ系開始剤(4,4'ーアゾビス(4ーシアノ吉草酸)、2,2'ーアゾビス(2ーアミジノプロパン)二塩酸塩など)、水溶性パーオキサイド化合物(過酸化水素など)等を使用する。また、油溶性開始剤としては、例えば、油溶性アゾ系開始剤(2,2'ーアゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'ーアゾビス(2,4ージメチルバレロニトリル)等)、油溶性パーオキサイド化合物(ベンゾイルパーオキサイド等)等を使用する。更に、これらの開始剤は還元剤と組合せてレドックス系開始剤として用いる事もできる。還元剤としては、メタ重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸等を使用する。

[0036]

分散剤としては、低分子化合物の界面活性剤(アニオン性、カチオン性およびノニオン性)、高分子化合物の界面活性剤(アニオン性、カチオン性およびノニオン性)、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシアルキルセルロース等を使用する。また、コロイド状無機化合物として、燐酸三カルシウム、コロイダルシリカ、コロイド状アルミナ等を使用する。特に、懸濁重合の分散剤としては、粒子生成後除去が容易な燐酸三カルシウムが好ましい。

[0037]



テアリル等のアクリル系化合物;アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル系単量体;ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体;酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系単量体;エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体;ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ジメチルブタジエン等の共役ジエン類などを使用する。

[0038]

また、解離基を有する単量体を使用することもできる。解離基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基(第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン等を含む)、第四級アンモニウム塩等を例示できる。具体的には、カルボキシル基を含む単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、マイレン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマール酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等を使用する。また、スルホン酸基を有する単量体として、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、2ースルホエチルメタクリレート及びこれらの塩等を使用する。更に、リン酸基を有する単量体として、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3ークロロー2ーアシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等を使用する。

[0039]

また、アミノ基アクリル(メタクリル)酸エステル、アクリル(メタクリル)酸アミド、窒素上で炭素原子数 $1\sim1$ 8のアルキル基でモノ又はジ置換されたアクリル(メタクリル)酸アミド、窒素を環員として有する複素環で置換されたビニル化合物、N,Nージアリルアルキルアミン、その第四級アンモニウム塩などを使用できる。より具体的には、アクリル(メタクリル)酸エステルとして、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート(例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルスタクリレート、ジェチルアミノエチルアクリレート、ジェチルアミノエチルスタクリレート、シーストリンモニウム塩等を使用できる



また、アクリル(メタクリル)酸アミド、窒素上で炭素原子数 $1\sim180$ アルキル基でモノ又はジ置換されたアクリル(メタクリル)酸アミドを使用でき、具体例としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、Nーブチル(メタ)アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド、N・アクリルアミド等を使用できる。

[0041]

また、窒素を環員として有する複素環で置換されたビニル化合物、N, N-ジアリルアルキルアミン、その第四級アンモニウム塩の具体例として、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、これらの第四級アンモニウム塩、N, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を使用できる。

[0042]

また、ビニルベンジルクロライド、ビニルフェネチルクロライド等の活性ハロゲンを有する単量体も使用できる。

[0043]

なお、重合を行った後に適当なアミンを用い、三級アミン又は四級アンモニウム塩を形成する場合もある。又、ジアルキルアミン及び第四級アンモニウム塩として共重合する事もできる。例えば、ビニルベンジルクロライドにジアルキルアミンをモノマーに反応または高分子反応で導入することができる。

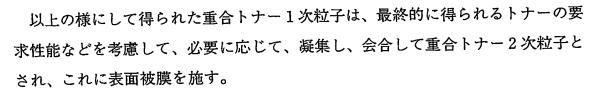
[0044]

更に、必要に応じて、ジビニルベンセン、エチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の架橋性モノマーを使用する

[0045]

[0046]

(重合凝集トナー)



[0047]

重合トナー1次粒子の凝集および会合は、重合トナー1次粒子の分散液に、水 溶性高分子、酸類、アルカリ類、水溶性塩類、水溶性有機溶媒などの凝集剤を添 加することで行われる。

[0048]

水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、変性カルボキシメチルセルロース等を使用する。

[0049]

水溶性高分子の使用量は、重合トナー1次粒子を十分に凝集する観点から、分散液100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50質量部以下が好ましい。

[0050]

酸類としては、酢酸および酢酸誘導体などの有機酸;塩酸および塩酸誘導体などの無機酸などを使用する。

[0051]

酸類の使用量は、重合トナー1次粒子を十分に凝集する観点から、分散液100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50質量部以下が好ましい。

[0052]

アルカリ類としては、アンモニア及びアンモニア誘導体などの塩基性有機物; 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の塩基性無機物などを 使用する。

[0053]

アルカリ類の使用量は、重合トナー1次粒子を十分に凝集する観点から、分散 液100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の 性能の観点から、50質量部以下が好ましい。



水溶性塩類としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属などの一価の金属を含む塩;カルシウム及びマグネシウム等のアルカリ土類金属、マンガン及び銅などの二価の金属を含む塩;鉄およびアルミニウム等の三価の金属を含む塩などを使用する。一価の金属を含む塩の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム等を使用する。二価の金属を含む塩の具体例としては、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を使用する。三価の金属を含む塩の具体例としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等を使用する。

[0055]

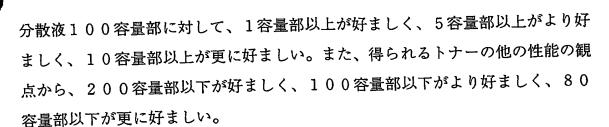
水溶性塩類の使用量は、重合トナー1次粒子を十分に凝集する観点から、分散 液100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の 性能の観点から、50質量部以下が好ましい。

[0056]

水溶性有機溶媒としては25℃の水100質量部に対して0.01質量部以上溶解する有機溶媒が好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、secーブタノール、イソブタノール、ペンタノール、secーベンタノール、3ーペンタノール、2ーメチルー1ーブタノール、3ーメチルー1ーブタノール、3ーメチルー2ーブタノール、2ージメチルー1ープロパノール、シクロヘキサノール、1ーヘキサノール、2ーメチルー1ーペンタノール、4ーメチルー2ーペンタノール、2ーエチルー1ーブタノール、1ーメチルシクロヘキサノール、2ーメチルシクロヘキサノール、2ーメチルシクロヘキサノール等のアルコール類;アセトニトリル、プロピオニトリル、サクシノニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類;メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、イミダゾール等のアミン類;アセトン;等を使用する。

[0057]

水溶性有機溶媒の使用量は、重合トナー1次粒子を十分に凝集する観点から、



[0058]

なお、以上に説明した凝集剤は、必要に応じて、2種類以上を併用することもできる。

[0059]

更に、重合トナー2次粒子を調製した後に、得られた重合トナー2次粒子を加熱することもある。凝集剤の添加により生成した重合トナー2次粒子を加熱することにより、重合トナー1次粒子を融着し、更に強固に凝集された重合トナー2次粒子を作製できる。また、凝集剤の添加により生成した重合トナー2次粒子を加熱することにより、重合トナー1次粒子を軟化し、重合トナー2次粒子の形状を整形できる。

[0060]

この様な観点から、加熱処理の加熱温度は、重合トナー1次粒子を構成する重合体のガラス転移温度(Tg)の $-10\sim+50$ での範囲で行うことが好ましい

[0061]

(熱硬化性樹脂)

薄膜被覆される熱硬化性樹脂としては、高性能のトナーを製造できるものであれば特に制限されないが、固体状のトナー上に被膜を形成するため、樹脂原料を反応場に水系媒体側からのみ供給する方式で作製できるものとされる。具体的には、in situ重合法、液中硬化被覆法、コアセルベーション法などにより作製される被膜が好ましく、反応性などの観点から、in situ重合法により作製される被膜が好ましい。in situ重合法においては、水系媒体にのみに樹脂被膜の原料が存在しており、この原料が微粒子上で反応して樹脂化し、被膜が形成される。

[0062]

熱硬化性樹脂の種類としては、上記の様な方法で形成されるものであれば特に制限されないが、得られる薄膜の性能が優れる等の理由から、メラミン系、尿素レゾルシン系などの尿素系、ウレタン系、アミド系、オレフィン系、ゼラチン・アラビアゴム系などを使用し、吸水性が低く貯蔵安定性に優れる等の理由から、メラミン系および尿素レゾルシン系などの尿素系などが好ましい。メラミン系樹脂および尿素レゾルシン系などの尿素系樹脂は低吸水性であるため、薄膜被覆トナーを乾燥する際に薄膜被覆トナーが結着することを抑制し、トナーの平均粒子径および粒子径分布が変化することを抑制でき、また、貯蔵中に腐敗することもない。

[0063]

具体的には、被覆薄膜をメラミン樹脂から作製する場合、メチロール化メラミン系化合物を用いたin situ重合法などにより作製できる。

[0064]

また、被覆薄膜を尿素樹脂から作製する場合、メチロール化尿素系化合物を用いたin situ重合法などにより作製できる。

[0065]

また、被覆薄膜をウレタン樹脂から作製する場合、アミノーカルボニルモノオキシ化合部を用いたin situ重合法などにより作製できる。

[0066]

また、被覆薄膜をアミド樹脂から作製する場合、アミノ酸誘導体を用いたinsitu重合法などにより作製できる。

[0067]

また、被覆薄膜をオレフィン樹脂から作製する場合、エチレン、プロピレン、スチレン、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレンージビニルベンゼン等を用いたin sit u 重合法などにより作製できる。

[0068]

なお、以上の中には熱硬化性樹脂以外の樹脂も含まれているが、必要に応じて 、これらの非熱硬化性樹脂を使用することもできる。



特に、表面被膜を形成しても定着温度が大きく上昇することが少ない等の理由から、熱硬化性樹脂として尿素系樹脂が好ましい。尿素系樹脂は、濃縮型尿素系樹脂前駆体および尿素系樹脂前駆体混合物などを樹脂化することで形成できる。

[0070]

濃縮型尿素系樹脂前駆体とは、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方とを部分縮合し、樹脂成分を所定濃度に調整したものを言う。

[0071]

なお、得られる尿素系樹脂被覆トナーの性能の観点からは、尿素およびホルム アルデヒドを部分縮合することが好ましい。

[0072]

部分縮合の際の仕込み比としては、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方の1モル部に対して、十分な抗ブロッキング性を実現する観点から、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方を1.5モル部以上とすることが好ましく、1.7モル部以上がより好ましく、1.8モル部以上が更に好ましい。一方、十分な低温定着性を実現する観点から、2.5モル部以下が好ましく、2.3モル部以下がより好ましく、2.2モル部以下が更に好ましい。

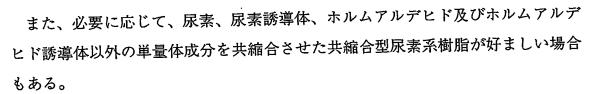
[0073]

また、部分縮合後の樹脂成分の濃度としては、十分な抗ブロッキング性を実現する観点から、50質量%以上が好ましく、55質量%以上がより好ましく、一方、十分な低温定着性を実現する観点から、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましい。

[0074]

尿素系樹脂前駆体混合物は、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方とを含む。

[0075]



[0076]

共縮合成分としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタレン 、ビスフェノール等の芳香族2価アルコール類などを使用する。

[0077]

中でも、非着色性の共縮合成分が好ましく、この観点から、ハイドロキノン、 ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール等が好ましい。これらの共縮合成分を 使用して作製された尿素系樹脂の表面被膜は、トナーの被覆工程や定着工程にお いて安定であり、着色が少ないため好ましい。

[0078]

トナー表面に形成された薄膜の表面被膜の平均膜厚は、表面被膜としての十分な性能を実現する観点から、 0.05μ m以上が好ましく、 0.01μ m以上がまり好ましく、 0.02μ m以上が更に好ましく、一方、表面被膜の形成による定着温度の上昇を抑制する観点から、 0.1μ m以下が好ましく、 0.08μ m以下がより好ましく、 0.05μ m以下が更に好ましい。

[0079]

なお、トナーの要求性能上など理由から必要に応じては、 1μ m以下とする場合や、 0.5μ m以下とする場合もある。

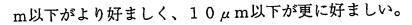
[0080]

(トナーの形状)

熱硬化性樹脂により十分に薄膜の被膜が個々のトナー上に形成されている場合、被覆前のトナーの平均粒子径および粒子径分布と、被覆後のトナーの平均粒子径および粒子径分布との相違は僅かとなる。

[0081]

被覆前のトナーの体積平均粒子径としては、トナーの総合的な性能の観点から、 0.1μ m以上が好ましく、 0.5μ m以上がより好ましく、 1μ m以上が更に好ましく、一方、画像の解像度の観点から、 20μ m以下が好ましく、 15μ



[0082]

同様に、被覆後のトナーの体積平均粒子径としても、トナーの総合的な性能の観点から、 0.1μ m以上が好ましく、 0.5μ m以上がより好ましく、 1μ m以上が更に好ましく、一方、画像の解像度の観点から、 20μ m以下が好ましく、 15μ m以下がより好ましく、 10μ m以下が更に好ましい。

[0083]

また、薄膜が表面に被覆されたトナーを、薄膜が熱破壊されない温度範囲で加 熱することで、トナーの形状を整えることができる。

[0084]

具体的には、熱硬化性樹脂が熱破壊されず内包されているトナー成分が実質的に外部に漏洩しない温度範囲で、表面が被覆されたトナーを加熱する。この加熱により、内包されるトナー成分が溶融し、トナーの形状が整えられ整形される。この結果、トナーの真球度が向上し、丸み度が向上し、表面の凹凸が減少する。

[0085]

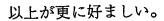
よって、この加熱工程は、表面が薄膜により被覆されたトナーの加熱整形工程と考えることができ、加熱するのみで簡便、安価および効率的にトナーの形状を球形に整えることができる。

[0086]

なお、熱硬化性樹脂が熱破壊されず内包されているトナー成分が実質的に外部に漏洩しない温度範囲とは、例えば、熱硬化性樹脂のガラス転移温度以下が好ましく、具体的には95 $^\circ$ 以下が好ましく、85 $^\circ$ 以下がより好ましく、75 $^\circ$ 以下が更に好ましい。また、低温定着が可能なトナーを念頭とする場合は、80 $^\circ$ 以下が好ましく、70 $^\circ$ 以下がより好ましい。

[0087]

一方、内包されているトナー成分を十分に溶融しトナーの形状を十分に整形する観点から、加熱整形の温度範囲としては、表面被膜が形成される前のトナーの軟化温度以上が好ましい。また、トナーの結着樹脂のガラス転移温度以上が好ましい。具体的には、35 C以上が好ましく、40 C以上がより好ましく、45 C



[0088]

加熱整形により、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを、簡便、安価および十分な生産性で製造できる。

[0089]

加熱整形されたトナーを使用することにより、トナーの十分な搬送性と、画像の十分な解像度とを実現できる。

[0090]

(トナーの熱的性質)

表面被膜を被覆する前のトナーの軟化温度は、トナーを尿素系樹脂薄膜で被覆する際にトナーが軟化することを抑制するため、30 \mathbb{C} 以上が好ましく、35 \mathbb{C} 以上がより好ましく、40 \mathbb{C} 以上が更に好ましく、一方、定着温度を十分低温とし、また高速の定着を実現する観点から、150 \mathbb{C} 以下が好ましく、120 \mathbb{C} 以下がより好ましく、100 \mathbb{C} 以下が更に好ましく、80 \mathbb{C} 以下とする場合もある

[0091]

表面被膜を被覆する前のトナーの定着温度は、十分な抗ブロッキング性を実現する観点から、40 C以上が好ましく、50 C以上がより好ましく、60 C以上が更に好ましく、一方、定着温度を十分低温とし、また高速の定着を実現する観点から、150 C以下が好ましく、120 C以下がより好ましく、100 C以下が更に好ましく、80 C以下とする場合もある。

[0092]

また、以上と同様の観点から、トナーを構成する重合体のガラス転移温度(Tg)は、10 \mathbb{C} 以上が好ましく、20 \mathbb{C} 以上がより好ましく、30 \mathbb{C} 以上が更に好ましく、0 \mathbb{C} 以下が好ましく、0 \mathbb{C} 以下がより好ましく、0 \mathbb{C} 以下が更に好ましい。

[0093]

(色材)



色材はトナーの重合時または重合後に添加し、トナーの特性を低下させることなく十分に着色できるものであれば特に制限されないが、チャネルカーボン、ファーネスカーボン等のカーボンブラック;ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料;ファーストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、ブリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料;銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料;フラバントロンイエロー、ジブロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料;分散染料、油溶性染料などを用い、必要に応じて複数の色材を併用することもできる。

[0094]

また、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、バライト粉、ホワイトカーボン、シリカ、アルミナホワイト、水酸化アルミニウム、カオリンクレー等の粘土鉱物、タルク、マイカ、ネフェリンサイアナイト等の体質顔料も使用できる。

[0095]

黒色トナーの場合、黒色色材として、カーボンブラック、磁性体、以下に示す イエロー色材、マゼンタ色材およびシアン色材を混合して黒色に調色された色材 などを用いる。

[0096]

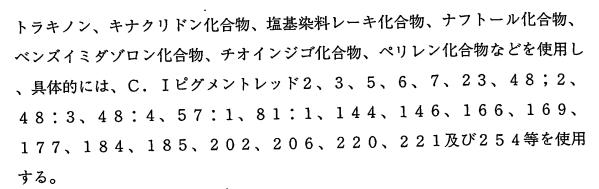
カラー画像の場合、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー等を作製する。

[0097]

イエロー色材としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168及び180等を使用し、C. I. ソルベントイエロー93,162,163等の染料を併用しても良い。

[0098]

マゼンタ色材としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アン



[0099]

シアン色材としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62 及び66等を使用する。

[0100]

白色トナーの場合、白色色材として、酸化チタン、チタン白、酸化亜鉛、亜鉛白、硫化亜鉛、リトポン、鉛白、アンチモン白、ジルコニア、酸化ジルコニア等を使用する。

[0101]

なお、色材のトナー全体に占める割合は、普通、1~20質量%とする。

[0102]

(電荷制御剤)

電荷制御剤としては、トナーの特性を低下させることなく十分に電荷を制御で きるものであれば特に制限されないが、負極性電荷制御剤および正極性電荷制御 剤を用いる。

[0103]

負極性電荷制御剤の具体例としては、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸およびそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフト工酸化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、

カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーアクリルースルホン酸共重合体、及びノンメタルカルボン酸系化合物などが有るが、Cr錯塩染料などの電子受容性染料、電子受容性有機錯体、銅フタロシアニンのスルホニルアミン、塩素化パラフィン等が好ましい。

[0104]

また、正極性電荷制御剤の具体例としては、ニグロシン、脂肪酸金属塩による変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジンアンモニウムー1ーヒドロキシー4ーナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩および4級アンモニウム塩又はオニウム塩のレーキ顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、例えば、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物)、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類などが有るが、電子供与性のニグロシン染料、第四級アンモニウム塩などが好ましい。

[0105]

なお、電荷制御剤のトナー全体に占める割合は、普通、0.01~10質量% とする。

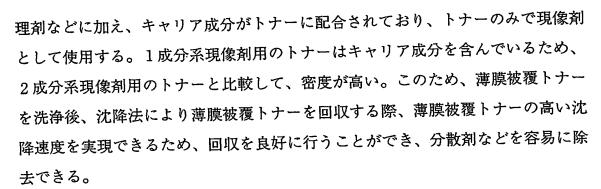
[0106]

(キャリア成分)

現像剤の種類には、一般に2成分系および1成分系が有る。2成分系で使用するトナーは、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、表面処理剤などを用いて作製され、キャリアと混合されて2成分系現像剤とされる。

[0107]

一方、1成分系現像剤の場合、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、表面処



[0108]

この様な観点から、キャリア成分としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄;鉄、コバルト、ニッケル等の金属;これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属;これらの金属の合金、酸化物およびその混合物などを使用し、具体的には、表面酸化の鉄粉、表面未酸化の鉄粉、ニッケル粉、銅粉、亜鉛粉、コバルト粉、マンガン粉、クロム粉、希土類粉などの金属粉;これらの金属の酸化物粉;これらの金属の合金粉;これらの合金の酸化物粉;フェライト粉;マグネタイト粉などを使用し、トナー全体に対して1~60質量%添加する

[0109]

トナーは、必要に応じてキャリアと混合される。混合は、Vブレンダーなどを 用いて行われる。

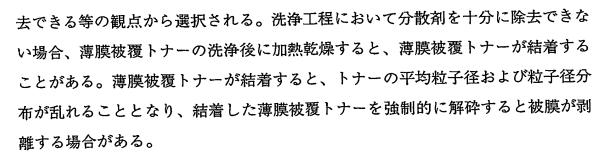
[0110]

また、湿式トナーの場合は、ボールミル及びアトライタ等の混合機にトナー成分とキャリア液体とを投入し、十分に分散させて、混合工程および造粒工程を同時に行う。

[0111]

(表面被膜の形成)

トナー表面に薄膜を被覆する工程においては、良好な薄膜被覆を実現するためには、分散剤の選択が重要である。分散剤は、トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させ、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除



[0112]

トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させる観点からは、 カルボキシル基などを有するアニオン性分散剤が好ましい。また、薄膜形成後の 洗浄工程において分散剤を十分に除去する観点からは、分散剤の分子量は500 、000以下が好ましい。

[0113]

より具体的には、重量平均分子量500,000以下の高分子化合物および分子量10,000以下の低分子化合物が好ましい。また、高分子化合物の場合、重量平均分子量は100,000以下がより好ましく、10,000以下が更に好ましく、低分子化合物の場合、分子量は1,000以下がより好ましい。

[0114]

なお、分散剤の分子量の指標として、分散剤の25質量%水溶液の25℃における溶液粘度は、500mPa・s以上が好ましく、1,000mPa・s以上がより好ましく、2,000mPa・s以上が更に好ましく、一方、100,00mPa・s以下が好ましく、50,000mPa・s以下がより好ましく、30,000mPa・s以下がましく、

[0115]

また、樹脂化反応による被覆工程において分散剤の混合物に占める濃度は、トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させる観点から、0.1 質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましく、一方、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去する観点から、15質量%以下が好ましく、12質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下とする場合もある。

[0116]

なお、分子量の高い分散剤を使用する場合は、分散剤の濃度を低下させる。例えば、重量平均分子量が100,000~1,000,000の分散剤を使用する場合や、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が100,000~1000,000mPa·sの場合、樹脂化反応による被覆工程において分散剤の混合物に占める濃度を、例えば0.01~0.1質量%とする。但し、5質量%以下とすることもある。

[0117]

また、分散剤の種類としては、ポリ及びオリゴ(メタ)アクリル酸、スチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物(開環率は30~80%が好ましい)、スチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、エチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物(開環率は30~80%が好ましい)、エチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、イソブチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物(開環率は30~80%が好ましい)、イソブチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物(開環率は30~80%が好ましい)、イソブチレンー無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、ポリ及びオリゴビニルアルコール、ヘキサエチルセルロース由来のオリゴマー、メチルセルロース由来のオリゴマー、カルボキシメチルセルロース由来のオリゴマー、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルフォン酸塩、ポリオキシエチレン硫酸塩などを使用でき、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

[0118]

ここで、樹脂化反応が急激に進行することを抑制するために、トナーを分散する温度と樹脂薄膜の原料を混合する温度とは、原料を樹脂化し被覆を形成する樹脂化反応温度より低くすることが好ましく、更に樹脂化反応温度は徐々に昇温することが好ましい。具体的には、分散温度および混合温度は $10\sim40$ ° が好ましく、樹脂化反応温度は30° 以上が好ましく、40° 以上がより好ましく、50 ° 以上が更に好ましく、50 ° 以上が更に好ましく、50 ° 以上が更に好ましく。



また、樹脂化反応が急激に進行することを抑制するために、樹脂化反応用の混合物は弱酸性が好ましく、具体的にはpHを3~6程度にする。

[0120]

以上の様にして得られた薄膜被覆トナーは、被覆工程後の洗浄工程において沈 降法により容易に回収でき、分散剤を容易に除去できるので、加熱乾燥しても、 薄膜被覆トナー同士が結着することは殆どない。このため、加熱乾燥工程後に薄 膜被覆トナを容易に解砕でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を有する薄膜 被覆トナーを製造できる。

[0121]

(定着方法)

以上で得られた薄膜被覆トナーの定着方法は、加熱ロール等を用いる接触加熱 方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加 熱加圧方式などに好適である。

[0122]

これらの加熱方式の場合、加熱により薄膜被覆トナーの内芯トナーが熱膨張し 薄膜被覆が破壊されることで内芯トナーが露出され支持体に定着される。加熱の 際の熱エネルギーは薄膜被覆が破壊されるのに必要な量で十分であり、内芯トナ ーとして軟化温度が十分に低いものを使用すれば低エネルギーで高速な定着を実 現できる。また、フラッシュ定着法においては、赤外線の照射により内芯トナー の温度が瞬時に昇温されるため、内芯トナーが瞬時に熱膨張し薄膜被覆が瞬時に 破壊され、高速な定着を実現できる。更に、加圧方式の場合、圧力により薄膜被 服が破壊されるので、加熱定着法およびフラッシュ定着法などと併用することに より、支持体に対する高速定着を実現できる。

[0123]

以上の定着方式において、軟化温度が低い内芯トナーを使用すれば低エネルギーで高速な定着を実現できるが、内芯トナーは薄膜被覆されているため、軟化温度が低い内芯トナーを使用しても、薄膜被覆トナー同士が凝集することを抑制できる。



なお、最終的に得られる表面薄膜被覆トナーの定着温度は、高速定着および省エレルギーの観点から、145 で以下が好ましく、125 で以下がより好ましく、100 で以下が更に好ましい。

[0125]

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。なお、特に明記しない限り、試薬等は市販の高純度品を使用した。

[0126]

(平均粒子径)

トナーの平均粒子径は、トナーを電子顕微鏡で観察し、得られた画像中のトナーの直径を計測し平均することで、数平均粒子径および粒子径分布を算出できる。また、体積平均粒子径および粒子径分布は、オリフィスを利用する方法および光散乱法などにより測定できる。オリフィスを利用する方法の場合、例えばCoulter Electronics社(英国)製のコールターマルチサイダーを用いて測定できる。

[0127]

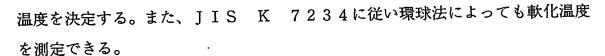
(被覆薄膜の平均膜厚)

トナー上に被覆された薄膜の平均膜厚は、被覆前のトナーの平均粒子径と被覆後のトナーの平均粒子径とから算術的に計算できる。また、薄膜被覆トナーをエポキシ樹脂中などで固定し、切断して、断面を電子顕微鏡で観察することによっても計測できる。更に、薄膜の形成で消費された原料の量とトナーの平均粒子径とからも算術的に計算できる。

[0128]

(軟化温度)

軟化温度 (℃) は、一定加圧下での溶融押出法により測定できる。この方法では、所定量の試料を昇温しながら一定加重でノズルより押出し、所定量の試料が流出するか又は流出速度が所定の値に達する温度(流出開始温度)をもって軟化



[0129]

(ガラス転移温度)

ガラス転移温度(Tg、 \mathbb{C})は、示差走査熱量測定法および動的粘弾性測定法により測定できる。また、Foxらによる以下の経験式に従って、ガラス転移温度(Tg)を計算することもできる;

$$1/T g = \Sigma (1/T g_i)$$

なお、式中、 Tg_i は i 番目の単量体を重合して得られるホモポリマーのガラス 転移温度であり、 Σ は i について総和を取ることを意味する。

[0130]

(画像の形成)

0. 1質量%ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム水溶液(和光順薬製) 4 0質量部と、オリエント化学社製トナー用荷電制御剤(商品名:BONTRO N N-01、BONTRON P-51、BONTRON S-34、BONTRON E-84)とを10質量部と計量し、ガラスビーズ(直径2mm)100質量部を加え、フタ付きの容器に投入する。これを、RED DEVIL EQUIP MENT社製RED DEVIL 5400(商品名)で2時間粉砕し、次に150メッシュの振るいでガラスビーズを除去して帯電制御剤分散物を調製する。

[0131]

得られた帯電制御剤分散物を、薄膜被覆後のトナーの洗浄工程の最後で、混合物の全体に対して0.5質量%となる様に加える。その後、洗浄操作を $4\sim5$ 回繰り返し、トナーを洗浄し、ステンレス製バットに移した後、40 ℃に設定したヤマト科学製の送風乾燥機(商品名:FineOvenDH-42)中で10時間乾燥する。

[0132]

得られた現像剤を市販の複写機のトナーカートリッジに充填し、ベタ画像を形成して、トナーの搬送性および定着性などを評価する。

[0133]

(実施例1-1) 薄膜被覆トナー1-1

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジー tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60 Cに加温して2, 2, -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)2. 3 質量部を添加し重合して、重合トナー1 次粒子(ガラス転移温度:45 C)を調製した。

[0134]

得られた重合トナー1次粒子の分散液 300質量部に、25質量%水溶液の 25 ℃における溶液粘度が 8,000 m P a · s のポリアクリル酸を p H が 4.5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名:ミルベン 607) 8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55 ℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

[0135]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0136]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0137]

その後、薄膜被覆トナーを 40 $\mathbb C$ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー1-1 を得た。

[0138]

得られた薄膜被覆トナー1-1の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから



[0139]

また、薄膜被覆トナー1-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

[0 1 4 0]

(実施例1-2) 薄膜被覆トナー1-2

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部 にキナクリドン系顔料およびジー tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2, 2, -アゾビス(2, 4 -ジメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度:45 C) を調製した。

[0141]

得られた重合トナー1次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa·sのポリアクリル酸をpHが4.5 で濃度が5質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名:ミルベン607)8.2質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

[0142]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0143]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 r p mで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0144]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。



その後、薄膜被覆トナーを40で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー1-2を得た。

[0146]

得られた薄膜被覆トナー1-2の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは 、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから 確認できた。

[0147]

また、薄膜被覆トナー1-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0148]

(濃縮型尿素系樹脂前駆体の調製)

先ず、尿素1モル部とホルムアルデヒド2モル部とをアンモニア存在下75℃で縮合し、粘稠なシロップ状物を得た。これを真空蒸発させ樹脂成分を60質量%に調整し、濃縮型尿素系樹脂前駆体を得た。

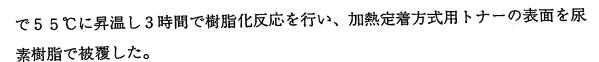
[0149]

(実施例2-1) 薄膜被覆トナー2-1

スチレン単量体 100 質量部およびn-ブチルアクリレート単量体 20 質量部 にキナクリドン系顔料およびジー tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2, 2, -アゾビス(2, 4 -ジメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度:45 C)を調製した。

[0150]

得られた重合トナー1次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa·sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分



[0151]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 r p mで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0152]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0153]

その後、薄膜被覆トナーを40 $\mathbb C$ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー2-1 を得た。

[0154]

得られた薄膜被覆トナー2-1の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0155]

また、薄膜被覆トナー 2-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100 での定着が可能であった。

[0156]

(実施例2-2) 薄膜被覆トナー2-2

スチレン単量体 100 質量部 および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部 にキナクリドン系顔料およびジー t ert -ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2, 2, -アゾビス(2, 4 -ジメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度:45 C) を調製した。

[0157]

得られた重合トナー1次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa·sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

[0158]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0159]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 r p mで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0160]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0161]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー2-2を得た。

[0162]

得られた薄膜被覆トナー2-2の体積平均粒子径を測定すると8 μ mであり、 薄膜の平均膜厚は0.03 μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0163]

また、薄膜被覆トナー2-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0164]

(実施例3-1) 薄膜被覆トナー3-1

スチレン単量体 100 質量部およびn-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジー tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2, 2, -アゾビス(2, 4 -ジメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度:45 C)を調製した。

[0165]

得られた重合トナー1次粒子の分散液 300質量部に、25質量%水溶液の 25 ℃における溶液粘度が 8,000 m Pa·sのポリアクリル酸を濃度が 5 質量%となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により pHを 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、20 分で 60 ℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を 尿素樹脂で被覆した。

[0166]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0167]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0168]

その後、薄膜被覆トナーを40 $\mathbb C$ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー3-1 を得た。

[0169]

得られた薄膜被覆トナー3-1の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから



[0170]

また、薄膜被覆トナー3-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0171]

(実施例3-2) 薄膜被覆トナー3-2

スチレン単量体 100 質量部およびn-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジー tert ーブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2 、2 ・-アゾビス(2 、4 ージメチルバレロニトリル) 2 . 3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度:45 C)を調製した。

[0172]

得られた重合トナー1次粒子の分散液 300質量部に、25質量%水溶液の 25 % における溶液粘度が 8,000 m P a · s のポリアクリル酸を濃度が 5 質量%となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により p H を 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、20 分で 60 % に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を 尿素樹脂で被覆した。

[0173]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0174]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 r p mで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0175]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。



その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー3-2を得た。

[0177]

得られた薄膜被覆トナー3-2の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0178]

また、薄膜被覆トナー3-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0179]

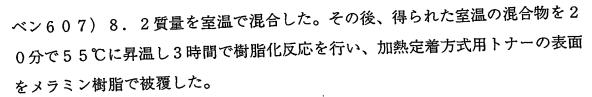
(実施例4-1) 薄膜被覆トナー4-1

[0180]

この重合トナー1次粒子の分散液100 mLに、ブチルアルコール15 mL及 びペンチルアルコール3 mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30 mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2 次粒子(ガラス転移温度:45 \mathbb{C})を調製した。

[0181]

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25 \mathbb{C} における溶液粘度が 8,000 m P a · s のポリアクリル酸を p H が 4.5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名:ミル



[0182]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 r p mで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0183]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0184]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-1を得た。

[0185]

得られた薄膜被覆トナー4-1の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは 、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから 確認できた。

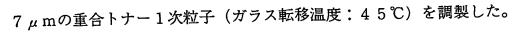
[0186]

また、薄膜被覆トナー 4-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100 での定着が可能であった。

[0187]

(実施例4-2) 薄膜被覆トナー4-2

スチレン単量体 100 質量部 および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部 にキナクリドン系顔料および ジー tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2, 2, -アゾビス(2, 4 -ジメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0



[0188]

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及 びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピル アルコール30mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80Cに加熱し 、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度:45C)を調製した。

[0189]

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸をpHが4.5で濃度が5質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名:ミルベン607)8.2質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

[0190]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0191]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0192]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-2を得た。

[0193]

得られた薄膜被覆トナー4-2の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから



[0194]

また、薄膜被覆トナー4-2 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100 での定着が可能であった。

[0195]

(実施例4-3) 薄膜被覆トナー4-3

[0196]

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及 びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピル アルコール30mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2次粒子(ガラス転移 温度:45C)を調製した。

[0197]

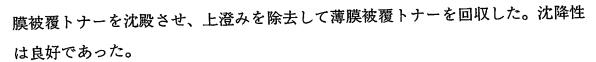
その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の25 $\mathbb C$ における溶液粘度が8,000 m P a · s のポリアクリル酸を p H が 4 · 5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名:ミルベン607)8 · 2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55 $\mathbb C$ に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

[0198]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0199]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄



[0200]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0201]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-3を得た。

[0202]

得られた薄膜被覆トナー4-3の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0203]

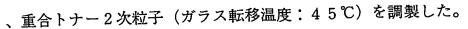
また、薄膜被覆トナー4-3について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0204]

(実施例4-4) 薄膜被覆トナー4-4

[0205]

この重合トナー1次粒子の分散液100 mLに、ブチルアルコール15 mL及 びペンチルアルコール3 mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30 mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80 に加熱し



[0206]

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25 \mathbb{C} における溶液粘度が 8 , 000 m P a · s のポリアクリル酸を p H が 4 . 5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名:ミルベン 607) 8 . 2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 2 0分で 55 \mathbb{C} に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

[0207]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0208]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 r p mで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0209]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0210]

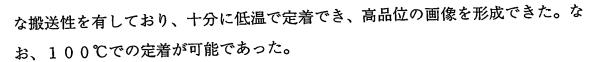
その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-4を得た。

[0211]

得られた薄膜被覆トナー4-4の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは 、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから 確認できた。

[0212]

また、薄膜被覆トナー4-4について画像形成性を試験したが、トナーは十分



[0213]

(実施例4-5~4-8) 薄膜被覆トナー4-5~4-8

重合トナー2次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム5質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー4-1-4-4の場合と同様にして、薄膜被覆トナー4-5-4-8を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0214]

(濃縮型尿素系樹脂前駆体の調製)

先ず、尿素 1 モル部とホルムアルデヒド 2 モル部とをアンモニア存在下 7 5 $\mathbb C$ で縮合し、粘稠なシロップ状物を得た。これを真空蒸発させ樹脂成分を 6 0 質量%に調整し、濃縮型尿素系樹脂前駆体を得た。

[0215]

(実施例5-1) 薄膜被覆トナー5-1

[0216]

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及 びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度:45C)を調製した。

[0217]

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000

mPa・sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

[0218]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0219]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0220]

その後、薄膜被覆トナーを 40 $\mathbb C$ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 5-1 を得た。

[0221]

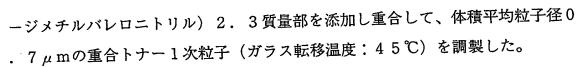
得られた薄膜被覆トナー5-1の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0222]

また、薄膜被覆トナー 5-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100 での定着が可能であった。

[0223]

(実施例5-2) 薄膜被覆トナー5-2



[0224]

[0225]

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

[0226]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 r p mで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0227]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0228]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー5-2を得た。

[0229]

得られた薄膜被覆トナー5-2の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから



[0230]

また、薄膜被覆トナー5-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0231]

(実施例5-3) 薄膜被覆トナー5-3

[0232]

この重合トナー1次粒子の分散液100 mLに、ブチルアルコール15 mL及 びペンチルアルコール3 mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30 mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2 次粒子(ガラス転移温度:45 \mathbb{C})を調製した。

[0233]

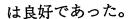
その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa·sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

[0234]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0235]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性



[0236]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0237]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー5-3を得た。

[0238]

得られた薄膜被覆トナー5-3の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0239]

また、薄膜被覆トナー5-3について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0240]

(実施例5-4) 薄膜被覆トナー5-4

[0241]

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及 びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピル アルコール30mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80Cに加熱し 、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度:45C)を調製した。



その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa·sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

[0243]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0244]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0245]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0246]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー5-4を得た。

[0247]

得られた薄膜被覆トナー5-4の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0248]

また、薄膜被覆トナー5-4について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0249]

(実施例5-5~5-8) 薄膜被覆トナー5-5~5-8

重合トナー2次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム5質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー $5-1\sim5-4$ の場合と同様にして、薄膜被覆トナー $5-5\sim5-8$ を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100 ℃での定着が可能であった。

[0250]

(実施例6-1) 薄膜被覆トナー6-1

スチレン単量体 100 質量部およびn-ブチルアクリレート単量体 20 質量部 にキナクリドン系顔料およびジー t e r t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2, 2, - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0 . 2 μ mの重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度:45 C)を調製した。

[0251]

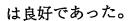
この重合トナー 1 次粒子の分散液 1 0 0 m L に、ブチルアルコール 1 5 m L 及 びペンチルアルコール 3 m L の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 3 0 m L を攪拌しながら添加して、重合トナー 2 次粒子(ガラス転移温度:4 5 \mathbb{C})を調製した。

[0252]

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸を濃度が5質量%となるよう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で60℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

[0253]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性



[0254]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0255]

その後、薄膜被覆トナーを40で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー6-1を得た。

[0256]

得られた薄膜被覆トナー6-1の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0257]

また、薄膜被覆トナー6-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0258]

(実施例6-2) 薄膜被覆トナー6-2

スチレン単量体 100 質量部 および n ーブチルアクリレート単量体 20 質量部 にキナクリドン系顔料およびジー t ert ーブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2, 2, ーアゾビス(2, 4 ージメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0 . 7μ mの重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度:45 C)を調製した。

[0259]



その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸を濃度が5質量%となるよう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で60℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

[0261]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 r p mで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0262]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0263]

その後、薄膜被覆トナーを 40 $\mathbb C$ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 6-2 を得た。

[0264]

得られた薄膜被覆トナー6-2の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは 、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから 確認できた。

[0265]

また、薄膜被覆トナー 6-2 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100 $\mathbb C$ での定着が可能であった。

[0266]

(実施例6-3) 薄膜被覆トナー6-3

スチレン単量体 100 質量部およびn-ブチルアクリレート単量体 20 質量部 にキナクリドン系顔料およびジー t e r t - ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 C に加温して 2 , 2 - アゾビス(2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 2 . 3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0 . 7 μ m 0 重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度:45 C)を調製した。

[0267]

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 m L に、ブチルアルコール 15 m L 及 びペンチルアルコール 3 m L の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 m L を攪拌しながら添加して、重合トナー 2 次粒子(ガラス転移温度:45 \mathbb{C})を調製した。

[0268]

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸を濃度が5質量%となるよう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で60℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

[0269]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0270]

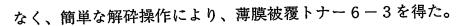
そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0271]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0272]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することは



[0273]

得られた薄膜被覆トナー6-3の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0274]

また、薄膜被覆トナー6-3について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0275]

(実施例6-4) 薄膜被覆トナー6-4

スチレン単量体 100 質量部およびn-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジー t ert -ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60 ℃に加温して 2, 2, -アゾビス(2, 4 -ジメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0 . 7μ mの重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度:45 ℃)を調製した。

[0276]

この重合トナー1次粒子の分散液100 mLに、ブチルアルコール15 mL及 びペンチルアルコール3 mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30 mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80 \mathbb{C} に加熱し、重合トナー2 次粒子(ガラス転移温度:45 \mathbb{C})を調製した。

[0277]

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸を濃度が5質量%となるよう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で60℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。



[0278]

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

[0279]

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

[0280]

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

[0281]

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー6-4を得た。

[0282]

得られた薄膜被覆トナー6-4の体積平均粒子径を測定すると 8μ mであり、 薄膜の平均膜厚は 0.03μ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

[0283]

また、薄膜被覆トナー6-4について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100での定着が可能であった。

[0284]

(実施例 6-5~6-8) 薄膜被覆トナー6-5~6-8

重合トナー 2 次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム 5 質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー $6-1\sim6-4$ の場合と同様にして、薄膜被覆トナー $6-5\sim6-8$ を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100 ℃での定着が可能であった。

[0285]

【発明の効果】

重合トナー及び重合凝集トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することで、重合 トナー及び重合凝集トナーの低ブロッキング性および低温定着を両立できる。

[0286]

特に、軟化温度の低い重合トナー及び重合凝集トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立できる。

[0287]

この様に、軟化温度およびロッキング性が低い表面被覆重合トナー及び表面被 覆重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し 、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネル ギー化および高速化を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

重合トナー1次粒子の表面を熱硬化性樹脂により薄膜被覆する方法を説明する ための模式図である。

【図2】

重合トナー2次粒子の表面を熱硬化性樹脂により薄膜被覆する方法を説明するための模式図である。

【符号の説明】

- 10 トナー1次粒子
- 11 トナー1次粒子
- 20 トナー2次粒子
- 30 表面薄膜
- 31 表面薄膜

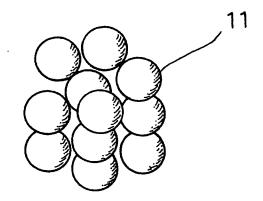


【書類名】

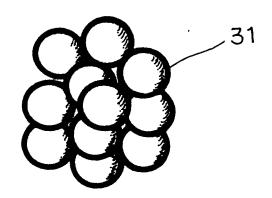
図面

【図1】

(9)

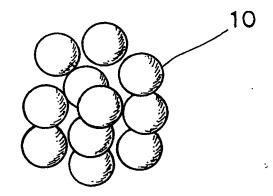


(b)

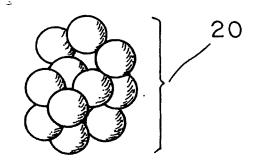




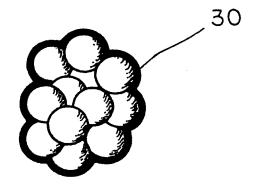




(b)



(C)





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合トナー及び重合凝集トナーの低ブロッキング性および低温定着を両立する。特に、軟化温度の低い重合トナー及び重合凝集トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立する。この様に、軟化温度およびロッキング性が低い表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現する。

【解決手段】 重合トナー11の表面を熱硬化性樹脂31で被覆する。

【選択図】 図1

特願2003-082784

出願人履歴情報

識別番号

[000110217]

1. 変更年月日 [変更理由] 1997年 4月14日

住 所

名称変更

氏 名

東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地

トッパン・フォームズ株式会社

2. 変更年月日 [変更理由] 2003年 5月23日

住所変更

住 所 氏 名 東京都港区東新橋一丁目7番3号 トッパン・フォームズビル

トッパン・フォームズ株式会社

3. 変更年月日 [変更理由] 2003年 7月22日

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目7番3号

氏 名

トッパン・フォームズ株式会社